



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10310755 A**(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**

(51) Int. Cl. **C09J135/00**
C09J161/04
C09J161/20

(21) Application number: **09137770**(22) Date of filing: **12 . 05 . 97**(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **KITANO HAJIME**
NOBUTO YOSHIKI
NISHIKAWA AKIRA
ISHII MASAO

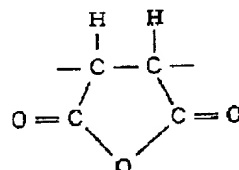
(54) **ADHESIVE**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

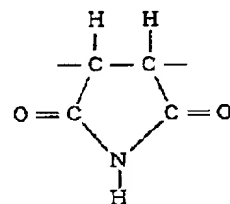
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive capable of decreasing a releasing amount of formaldehyde without damaging the adhesion ability by forming the adhesive out of two liquids of the liquid containing a thermosetting resin obtained by using formaldehyde as a raw material and the liquid containing a maleic anhydride copolymer and a basic material.

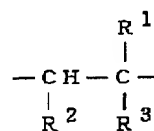
SOLUTION: This adhesive comprises (A) a liquid I containing a thermoset resin obtained by using formaldehyde as a raw material, and (B) a liquid II containing a material of a copolymer consisting of a maleic anhydride unit of formula I, a maleimide unit of formula II and a structural unit of formula III (R^1 to R^3 are each H, an alkyl, or a cycloalkyl) and neutralized by a basic material. Phenol resin, etc., obtained from phenols and formaldehyde are enumerated as the component A. Moreover, the basic material in the component B is preferably sodium hydroxide, etc., and preferably used in the amount capable of forming the neutralizing degree into 0.1-0.9. The amount of use of the component B is preferably 1-100 pts.wt. based on the component A of 100 pts.wt.



I



II



III

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310755

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 J 135/00

161/04

161/20

識別記号

F I

C 0 9 J 135/00

161/04

161/20

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-137770

(22)出願日

平成9年(1997)5月12日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 北野 一

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72)発明者 延藤 芳樹

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72)発明者 西川 亮

茨城県鹿島郡波崎町太田98 3-402

(72)発明者 石井 正雄

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

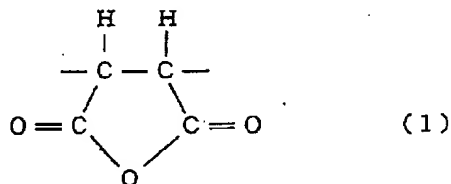
(54)【発明の名称】 接着剤

(57)【要約】

【課題】 ホルムアルデヒドを原料とした熱硬化性樹脂を用いた接着剤であって、その接着性能を損なうことなく、ホルムアルデヒドの放出量を低下させた接着剤を提供する。

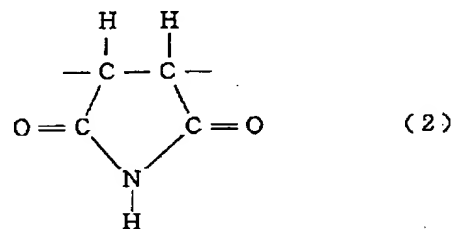
【解決手段】 ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)を含有するI液と、式(1)

【化1】



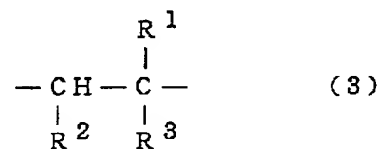
で表される無水マレイン酸単位、式(2)

【化2】



で表されるマレイミド単位および式(3)

【化3】

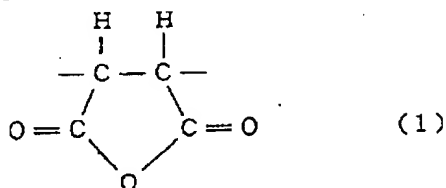


(式中、R¹、R² および R³ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す) で表される構造単位からなる共重合体の塩基性物質による中和物(B)を含有するII液からなる接着剤。

【特許請求の範囲】

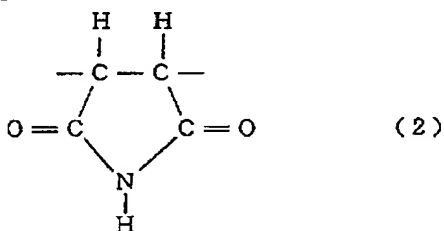
【請求項1】 ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂 (A) を含有する I 液と、式 (1)

【化1】



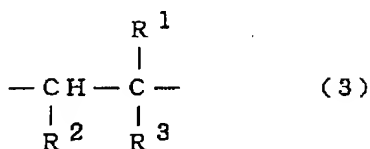
で表される無水マレイン酸単位、式 (2)

【化2】



で表されるマレイミド単位および式 (3)

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す) で表される構造単位からなる共重合体の塩基性物質による中和物

(B) を含有する II 液からなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は接着剤、より詳しくは、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂を構成成分の1つとする接着剤に関する。本発明によって提供される接着剤は、ホルムアルデヒドの放出量が少なく、特に木材用接着剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、各種フェノール類とホルムアルデヒドとの反応によって得られるフェノール樹脂、尿素とホルムアルデヒドとの反応によって得られる尿素樹脂、メラミンとホルムアルデヒドとの反応によって得られるメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂が合板や家具の製造などに用いられる木材用接着剤のベースポリマーとして広く使用されている。しかしながら、ホルマリンを原料とするこれらの樹脂を使用した接着剤は未反応のホルムアルデヒドを含有しており、このホルムアルデヒドが大気中に放出され、使用時の作業環境を悪くするという問題点を有している。また、ホルムアルデヒドを原料とする上記の樹脂を用いた接着剤を住宅用合板や家具の製造に

使用した場合、近年になって住宅の密閉性が高まっていることから、これらの合板や家具から放出されたホルムアルデヒドが室内に充満し、人体への悪影響を及ぼす恐れがあることが指摘されている。このようなホルムアルデヒドの放出に伴う問題点を解決すべく、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂を使用した接着剤に炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸グアニジンなどのホルムアルデヒド抑制物質を添加剤として含有させることが提案されている (特開平5-287253号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のようにホルムアルデヒド抑制物質を添加剤として使用する方法では、ホルムアルデヒド抑制物質の添加量を増大させることによって接着剤中に含まれるホルムアルデヒド量を減少させることができるが、逆に接着力が低下し、合板等の製造において原板のめくれやずれが起こったりする他、得られた合板の耐水性が低下するという問題がある。

20 【0004】 一方、ホルムアルデヒドを含有しない接着剤として、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体の塩基性物質による中和物を含有する接着剤 (特公昭49-47892号公報、特開昭49-93447号公報などを参照)、水性のビニルウレタンを含有する接着剤、ポリ酢酸ビニルを含有する接着剤などが提案され、また市販されているが、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂を使用した接着剤に比べると、価格、接着性能、接着時の作業性等の点で今一つ満足し得るものではない。

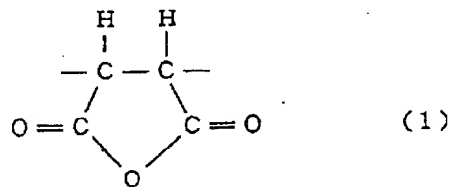
30 【0005】 しかし本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、ホルムアルデヒドを原料とした熱硬化性樹脂を用いた接着剤であって、その接着性能を損なうことなく、ホルムアルデヒドの放出量を低下させた接着剤を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の課題は、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂 (A) を含有する I 液と、式 (1)

【0007】

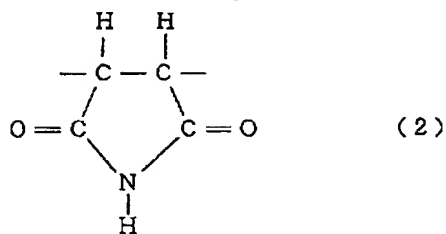
40 【化4】



【0008】 で表される無水マレイン酸単位、式 (2)

【0009】

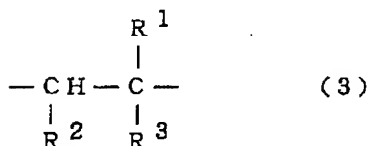
【化5】



【0010】で表されるマレイミド単位および式(3)

【0011】

【化6】



【0012】(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す)で表される構造単位からなる共重合体(以下、これを無水マレイン酸共重合体と略称する)の塩基性物質による中和物(B)を含有するII液からなる接着剤を提供することによって解決される。

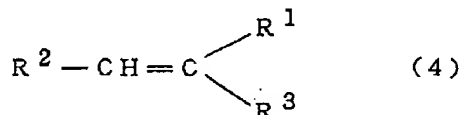
【0013】

【発明の実施の形態】本発明の接着剤を構成するホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)としては、従来より接着剤、特に木材用接着剤において使用されているものを用いることができ、例えば、フェノール、レゾルシノール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応によって得られるフェノール樹脂、尿素とホルムアルデヒドの反応によって得られる尿素樹脂、メラミンとホルムアルデヒドの反応によって得られるメラミン樹脂などが挙げられる。

【0014】また、本発明の接着剤を構成する無水マレイン酸共重合体の塩基性物質による中和物(B)において、その原料となる無水マレイン酸共重合体を構成する式(3)で表される構造単位は、下記の式(4)で表される単量体から誘導される。

【0015】

【化7】



【0016】上記の式(3)および式(4)において R^1 、 R^2 および R^3 が表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基などが挙げられるが、炭素数が1~8のものが好ましい。また、 R^1 、 R^2 および R^3 が表すシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基などが挙げられるが、炭素数が3~12のものが好ましい。

【0017】ここで、式(4)で表される単量体としては、直鎖状または分岐状の α -オレフィンなどが挙げられる。式(4)で表される単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレンなどが挙げられるが、これらの中でもイソブチレンが好ましい。式(4)で表される単量体は、

10 単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】上記の無水マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸単位、マレイミド単位および式(3)で表される構造単位の組成モル比を変えることにより、種々の特性を有するものとなる。各構造単位の組成モル比は、必ずしも限定されるものではないが、通常、(〔無水マレイン酸単位〕+〔マレイミド単位〕):〔式(3)で表される構造単位〕=1:1である。そして、無水マレイン酸単位とマレイミド単位のモル比は、通常、〔無水マレイン酸単位〕/〔マレイミド単位〕=10/90~90/10であるが、得られた接着剤からのホルムアルデヒドの放出量を低いレベルとし、かつ接着時の作業性に優れたものとするためには、〔無水マレイン酸単位〕/〔マレイミド単位〕=80/20~40/60であることが好ましい。なお、無水マレイン酸単位とマレイミド単位のモル比は赤外吸収スペクトル、酸価の測定値などから算出することが可能である。

【0019】また、上記の無水マレイン酸共重合体の数平均分子量は、通常1,000~500,000であるが、接着時の作業性および硬化物の強度などの観点からは、5,000~100,000であることが好ましい。なお、上記の無水マレイン酸共重合体は、本発明の主旨を損なわない範囲内でメチルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの他の成分が共重合されていてもよい。

【0020】上記の無水マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸、マレイミドおよび式(4)で表される単量体(以下、これらを原料モノマーと略称する)から、常法に従って製造することができる。例えば、原料モノマーを反応容器に仕込み、アセトン、ベンゼン、酢酸エチル等の溶媒中、ベンゾイルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を用いて溶液重合法等により共重合させることによって製造することができる。

【0021】また、本発明で使用する無水マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸および式(4)で表される単量体の共重合体において、その無水マレイン酸単位の所

望量をマレイミド単位に変換することによっても製造することができる。無水マレイン酸単位をマレイミド単位に変換する方法としては、例えば、無水マレイン酸単位をアンモニアと反応させて、マレイン酸のモノアミド単位とした後、120℃程度以上に加熱することにより閉環させてマレイミド単位とする方法などが挙げられる。

【0022】無水マレイン酸共重合体の塩基性物質による中和物(B)を構成する塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；酢酸アンモニウム；リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩などが挙げられる。これらの中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアンモニアが好ましい。これらの塩基性物質は単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ

て使用してもよい。
【0023】塩基性物質は、無水マレイン酸共重合体に対し、中和度が好ましくは0.1~0.9、より好ましくは0.2~0.7の範囲となる量を使用する。ここで中和度とは、無水マレイン酸共重合体中の酸基と塩基性物質との比率を示すものであり、無水マレイン酸共重合体中のカルボキシル基のモル数がx(モル)、使用した塩基性物質の量がy(グラム当量)であるときy/xで与えられる。なお、無水マレイン酸共重合体中の酸無水マレイン酸単位は、カルボキシル基2個に相当するもの

として計算する。
【0024】無水マレイン酸共重合体と塩基性物質の反応は、常法に従って実施できるが、水の存在下に実施し、無水マレイン酸共重合体の中和物(B)を水溶液として得る方法が簡便である。本発明の接着剤において、無水マレイン酸共重合体の中和物(B)の使用量は、特に制限されるものではないが、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して通常0.1~1000重量部であり、好ましくは1~100重量部である。

【0025】本発明の接着剤においては、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)を使用した従来の接着剤において使用されている、該硬化性樹脂(A)に対する硬化剤を添加することが好ましい。かかる硬化剤としては、例えば塩化アンモニウムなどが挙げられる。

【0026】また、本発明の接着剤においては、初期接着力、常態接着力等の接着性能や耐水性を向上させることを目的として、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体を用いた接着剤において従来から使用されている多価金属塩、多価金属酸化物や架橋剤を添加してもよい。

なお、ここでいう金属とは、ホウ素やケイ素などの類金属をも包含する。多価金属塩としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、鉄、ニッケル等の2価以上の金属の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、ケイ酸塩などの塩が挙げられる。

【0027】また、多価金属酸化物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、ホウ素、ケイ素、ピスマス、マンガン、鉄もしくはニッケルの酸化物またはこれらの酸化物がその構成成分となっているベントナイト、シリカ、ゼオライト、クレー、タルク、サチン白などが挙げられるが、これらの中でもケイ素、カルシウムまたはアルミニウムの酸化物が好ましい。これらの多価金属塩や多価金属酸化物は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。多価金属塩および/または多価金属酸化物の使用量は、無水マレイン酸共重合体の中和物

(B)100重量部に対し、通常、10~2000重量部、好ましくは10~400重量部の範囲である。

【0028】また、架橋剤としては、エポキシ基を分子中に2個以上有する化合物を使用することができ、例えば、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価アルコール類のジグリシジルエーテル；グリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコール類のトリグリシジルエーテル；ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類；コハク酸ジグリシジルエステル等のカルボキシル基を分子中に2個以上含む化合物のグリシジルエステル；ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂など、本発明の接着剤を構成するI液またはII液に均一に分散するものが使用される。架橋剤の使用量は、無水マレイン酸共重合体の中和物(B)100重量部に対し、通常0.1~500重量部、好ましくは10~200重量部の範囲である。

【0029】また、本発明の接着剤は、必要に応じて水性ラテックスを添加し、常態接着力および耐水接着力等の接着性能を向上させることができる。ここで水性ラテックスとは、天然あるいは合成高分子の水性エマルジョンを意味する。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ブタジエン、アクリロニトリル、クロロブレン、イソブレン、イソブテン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどから選ばれた1種または共重合可能な2種以上の不飽和単量体からなる重合体またはその変性物の水性エマルジョン(たとえば、ポリ酢酸ビニルの水性エマルジョン、スチレン-ブタジエン共重合体ラテ

ックス、スチレン-イソブレン共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体ラテックス)、天然ゴムラテックスなどが挙げられる。水性ラテックスの使用量は、該水性ラテックス中の高分子の重量が、無水マレイン酸共重合体の中和物(B)100重量部当り、通常1000重量部以下、好ましくは10~500重量部となる範囲である。

【0030】また、本発明の接着剤は、必要に応じて、木粉、小麦粉、大麦グルーなどの充填剤や増量剤を加えて、接着剤の粘度や固形分濃度を調整することが可能である。また、本発明の接着剤は、ホルムアルデヒドの放出量をさらに低減させることを目的として他のホルムアルデヒド抑制物質を添加することができる。かかるホルムアルデヒド抑制物質としては、従来、木材用接着剤においてホルマリンキャッチャーとして使用されているものを用いることができ、例えば、尿素、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸 Guanidine などが挙げられる。ホルムアルデヒド抑制物質の添加量は、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、通常0.1~10重量部である。

【0031】本発明の接着剤は、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂(A)を含有するI液および無水マレイン酸共重合体の塩基性物質による中和物(B)を含有するII液からなる構成とすることが必要であるが、該熱硬化性樹脂(A)に対する硬化剤、多価金属塩、多価金属酸化物、架橋剤、ホルムアルデヒド抑制物質等の他の成分については、I液またはII液のいずれに添加してもよいし、I液とII液の両方に添加してもよい。さらにこれらの他の成分をI液およびII液とは別の溶液として調製しておき、接着剤の使用時においてI液および/またはII液と混合してもよい。また、本発明では、I液としてホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂

(A)および該熱硬化性樹脂(A)に対する硬化剤を構成成分とする従来の接着剤を使用してもよい。本発明の接着剤は、通常、水等の溶剤に溶解してI液、II液といった形態で調製されるが、その際の固形分濃度は、通常、接着剤全体で10~70重量%、好ましくは20~60重量%である。

【0032】本発明の接着剤は、通常、一方の接着面にI液を、他方の接着面にII液を塗工するという形態で使用され、次いで、両塗工面を向い合わせて被着体同士を圧着することにより被着体の接着が行われる。なお、上記において、多価金属塩、架橋剤等の他の成分をI液およびII液とは別の溶液として調製した場合には、I液および/またはII液の塗工の前または後にこの別の溶液を別途接着面に塗工することができる。

【0033】本発明の接着剤は合板用、フラッシュパネル、パーティクルボード用、つき板、建具、家具、運動具その他の木工製品などの木材用接着剤として特に好適であるが、その他の、例えば、段ボール、紙、布などを

接着する場合にも適用できる。さらに本発明の接着剤は前記被着体のうち同一素材同士を接着するのみならず、2種以上の素材を接着する場合にも有効である。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、接着剤の各種性能は以下の方法により評価した。

【0035】①初期接着力(引張り剪断強度)

日本接着剤工業会規格(JAI-5)の「 α -オレフィン-無水マレイン酸樹脂木材接着剤」に規定された「5.5.9 接着立上がり強さ」の試験方法に準じ、ラワン合板の接着面への接着剤の塗布量をI液とII液を合計で200g/m²となる量とし、圧縮め時間を10分、30分、50分として作製した試験片について引張り剪断強度を測定した。

【0036】②常態接着力(圧縮剪断強度)

日本接着剤工業会規格(JAI-5)の「 α -オレフィン-無水マレイン酸樹脂木材接着剤」に規定された「5.5.1 圧縮せん断接着強さ(常態)」の試験方法に準じ、樺材の接着面への接着剤の塗布量をI液とII液を合計で250g/m²として作製した試験片について圧縮剪断強度を測定した。

【0037】③耐水接着力(圧縮剪断強度)

日本接着剤工業会規格(JAI-5)の「 α -オレフィン-無水マレイン酸樹脂木材接着剤」に規定された「5.5.2 圧縮せん断接着強さ(耐水)」に準じ、樺材の接着面への接着剤の塗布量をI液とII液を合計で250g/m²として作製した試験片について圧縮剪断強度を測定した。

【0038】④耐温水接着力(圧縮剪断強度)

日本接着剤工業会規格(JAI-5)の「 α -オレフィン-無水マレイン酸樹脂木材接着剤」に規定された「5.5.3 圧縮せん断接着強さ(耐温水)」に準じ、樺材の接着面への接着剤の塗布量をI液とII液を合計で250g/m²として作製した試験片について圧縮剪断強度を測定した。

【0039】⑤ホルムアルデヒドの放出量

試験片の作製

縦15cm×横15cm×厚さ1mmの厚紙を2枚用意し、この厚紙の接着面のそれぞれにI液とII液を合わせて250g/m²となる割合で均一に塗布し、これらの塗布面を向い合わせて2枚の厚紙を貼り合わせた後、プレス機にはさみ、20~25℃、10kgf/cm²の条件で10分間圧縮めを行い試験片とした。

放出されたホルムアルデヒドの量の定量

JIS R3503に規定されている大きさのデシケータの底部に300ccの蒸留水を入れた直径12cm、高さ6cmの結晶皿を置き、その上に金網を敷いて、上記で作製した試験片を乗せ、ガラス蓋をして完全

に密閉した後、20～25℃で24時間放置して、試験片から放出されるホルムアルデヒドを蒸留水に吸収させて試料溶液とする。上記で得られた試験溶液を、アセチルアセトン法により、波長415nmにおける比色分析にて分析し、放出されたホルムアルデヒドの量を算出した。

【0040】参考例1

イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体〔イソブチレン単位：無水マレイン酸単位＝1：1（モル比）、数平均分子量：約60000、イソバン04（商品名）、

（株）クラレ製〕10.0gとアンモニア11gを内容積300ccのオートクレーブに仕込み、密閉下に150℃で4時間加熱、撹拌することにより、上記のイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体における無水マレイン酸単位の一部をマレイミド単位に変換した。100℃に冷却した後、オートクレーブ内の圧力を常圧に戻し、窒素ガスをオートクレーブに導入して未反応のアンモニアを除去し、無水マレイン酸共重合体1〔イソブチレン単位：無水マレイン酸単位：マレイミド単位＝1：0.55：0.45（モル比）〕を得た。

【0041】参考例2

参考例1においてアンモニアガスの使用量を5.5gに代えたこと以外は参考例1と同様の操作を行い、無水マレイン酸共重合体2〔イソブチレン単位：無水マレイン酸単位：マレイミド単位＝1：0.8：0.2（モル比）〕を得た。

【0042】実施例1

尿素・メラミン樹脂の水溶液〔大鹿振興（株）社製：PWP-513（商品名）、固形分濃度：55重量％〕100gに、小麦粉40gと塩化アンモニウム1gを加えて均一に撹拌してI液とした。次に、参考例1で得られた無水マレイン酸共重合体1の10gを0.7gのアンモニア（中和度が0.6となる量）を含有する水溶液25.7gに加熱溶解し、無水マレイン酸共重合体1のアンモニアによる中和物の水溶液（固形分濃度：30重量％）を得た。室温まで冷却した後、この無水マレイン酸共重合体1の中和物の水溶液20gに炭酸カルシウム9gおよびSBRラテックス（カルボン酸変性物：固形分濃度48％）18.8gを加えて均一に混合し、続いてグリセリントリグリシジルエーテル2.4gを加えて均一に撹拌して、II液とした。その後、直ちに、I液とII液を両者の比率がI液／II液＝1／1（重量比）となる割合で使用して接着剤とし、前記①～⑤の方法に従って各種性能を評価した。結果を表1に示す。

【0043】実施例2

実施例1において、II液の調製に使用されるグリセリン

トリグリシジルエーテルの量を4.8gに変更したこと以外は実施例1と同様にして接着剤を調製し、その各種接着性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0044】実施例3

実施例1において、I液とII液の比率をI液／II液＝1／2（重量比）に代えたこと以外は実施例1と同様にして接着剤を調製し、その各種性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0045】実施例4

実施例1において、I液の調製に際して、さらに重炭酸アンモニウム4.2gを添加したこと以外は実施例1と同様にして接着剤を調製し、その各種性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】実施例5

尿素・メラミン樹脂の水溶液〔大鹿振興（株）社製：PWP-513（商品名）〕100gに、小麦粉40gと塩化アンモニウム1gを加えて均一に撹拌してI液とした。次に、参考例2で得られた無水マレイン酸共重合体2の10gを0.45gのアンモニア（中和度が0.6となる量）を含有する水溶液24.5gに加熱溶解し、無水マレイン酸共重合体2のアンモニアによる中和物の水溶液（固形分濃度：30重量％）を得た。室温まで冷却した後、この無水マレイン酸共重合体2の中和物の水溶液20gに炭酸カルシウム9gおよびSBRラテックス（カルボン酸変性物：固形分濃度48％）18.8gを加えて均一に混合し、続いてグリセリントリグリシジルエーテル2.4gを加えて均一に撹拌して、II液とした。その後直ちに、I液とII液を両者の比率がI液／II液＝1／1（重量比）となる割合で使用して接着剤とし、前記①～⑤の方法に従って各種性能を評価した。結果を表1に示す。

【0047】比較例1

実施例1におけるI液のみを用い、これを前記の評価方法において規定されたI液とII液の合計と同じ塗布量となるように被着体の接着面（両面）に塗布して接着を行い、前記①～⑤の方法に従って各種性能を評価した。結果を表1に示す。

【0048】比較例2

実施例4におけるI液のみを用い、これを前記の評価方法において規定されたI液とII液の合計と同じ塗布量となるように被着体の接着面（両面）に塗布して接着を行い、前記①～⑤の方法に従って各種性能を評価した。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

表 1

	初期接着力 (kgf/cm ²)			常態接着力 (kgf/cm ²)	耐水接着力 (kgf/cm ²)	耐温水接着力 (kgf/cm ²)	ホルムアルデ ヒドの拡散量 (mg/l)
	圧締め	圧締め	圧締め				
	10分	30分	50分				
実施例1	1.7	3.5	8.7	179 (70)	95 (20)	67 (10)	1.9
実施例2	1.3	3.8	8.9	177 (70)	105 (30)	82 (15)	1.9
実施例3	2.0	4.2	9.1	191 (65)	106 (25)	70 (10)	0.5
実施例4	1.5	3.3	5.9	177 (70)	82 (15)	44 (5)	0.3
実施例5	1.7	3.7	7.4	170 (70)	94 (15)	53 (5)	2.1
比較例1	1.5	3.8	6.1	138 (70)	80 (10)	28 (0)	5.1
比較例2	1.3	3.0	4.5	144 (70)	31 (0)	0 (0)	1.2

注) 表中の () 内の数値は、被着体自体での破壊が起った割合を表す。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、ホルムアルデヒドを原料とする熱硬化性樹脂から構成される接着剤でありなが

ら、ホルムアルデヒドの放出量が少なく、しかも良好な接着性能を有する接着剤が提供される。